

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-157451

(43)Date of publication of application : 03.06.1994

(51)Int.Cl.

C07C271/20

C08F 20/36

C09D 4/00

C09J 4/00

(21)Application number : 04-308844

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 18.11.1992

(72)Inventor : SUZUKI YORIYUKI

SASAGAWA KATSUYOSHI

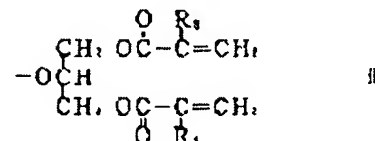
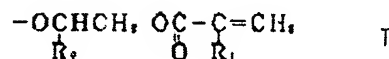
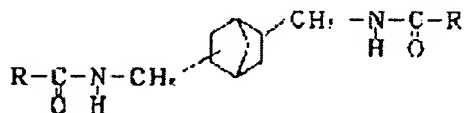
## (54) NEW POLYMERIZABLE MONOMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new compound useful as a raw material for transparent resin, paint, adhesive, ink, etc.

CONSTITUTION: The compound of formula I [R is group of formula II or formula III (R1 to R4 are H or methyl)]. The compound can be produced by reacting norbornene diisocyanate with an acrylate compound (e.g. 2-hydroxyethyl (meth) acrylate) in the absence of solvent or in a solvent (e.g. hexane) at 30-90°C.

The amount of the acrylate compound is 1.8-2.2mol based on 1mol of the norbornene diisocyanate. The resin produced by using the polymerizable monomer of formula I has excellent softness and toughness and is resistant to yellowing.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3377812

[Date of registration] 06.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(11)特許出願公開番号

特開平6-157451

(43)公開日 平成6年(1994)6月3日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 271/20		7188-4H		
C 0 8 F 20/36	MMW	7242-4 J		
C 0 9 D 4/00	P D Z	7921-4 J		
C 0 9 J 4/00	J B K	7921-4 J		

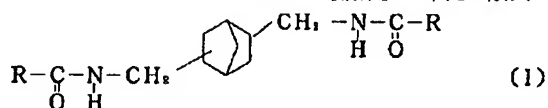
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-308844	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成4年(1992)11月18日	(72)発明者	鈴木 順行 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	笹川 勝好 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内

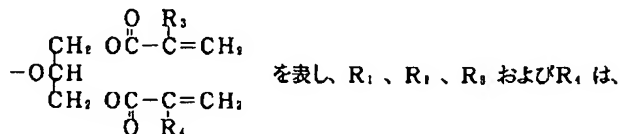
(54) 【発明の名称】 新規な重合性単量体

(57) 【要約】

\* \* 【構成】 下記一般式（I）で表される重合性単量体。



(式中、Rは  $-\text{OCHCH}_2$   $\text{OC}-\text{C}=\text{CH}_2$  または



各々独立して、水素原子またはメチル基を表す)

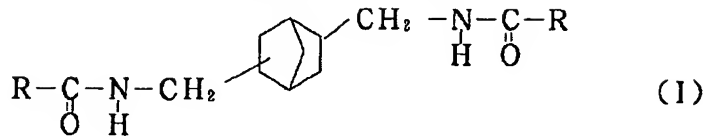
【効果】 この単量体は、黄変性がなく、透明な樹脂、塗料、接着剤用として、極めて有用である。

【特許請求の範囲】

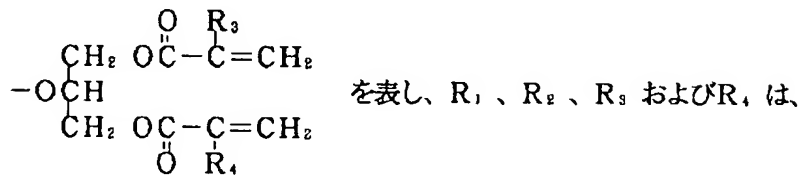
【請求項1】 一般式(1)(化1)で表される重合性\*

\*単量体。

【化1】



(式中、Rは  $-\text{OCH}(\text{R}_2)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-\text{C}(\text{R}_1)=\text{CH}_2$  または

を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  および $\text{R}_4$ は、

各々独立して、水素原子またはメチル基を表す)

【発明の詳細な説明】

※【0003】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光及び熱硬化樹脂、塗料、接着剤、インキ等の原料として有用な、新規な重合性単量体に関するものである。

20 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、透明な樹脂、塗料、接着剤等に使用でき、しかも、黄変性のないウレタンアクリレートである新規な重合性単量体を提供することである。

【0002】

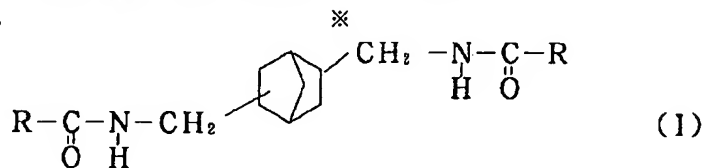
【0004】

【従来の技術】光及び熱硬化樹脂、塗料、接着剤、インキ等の原料としては、柔軟性、強靱性などが優れていることから、ウレタンアクリレートが広く使用されている。しかしながら、ウレタンアクリレートの原料であるトリレンジイソシアネートや、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等は黄変性があるため、これらを用いたウレタンアクリレートも透明な樹脂、塗料、接着剤などへの利用はできない。

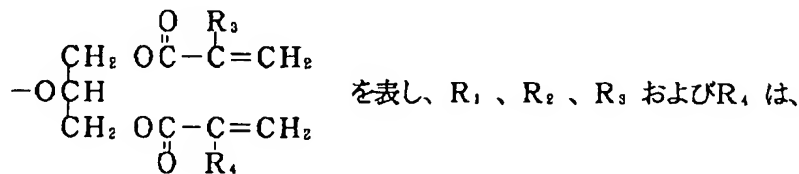
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を行った。その結果、ビスクロ環を有する新規な重合性単量体を見出した。すなわち、本発明は、一般式(1)(化2)で表される重合性単量体に関するものである。

30 【0005】

【化2】



(式中、Rは  $-\text{OCH}(\text{R}_2)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-\text{C}(\text{R}_1)=\text{CH}_2$  または

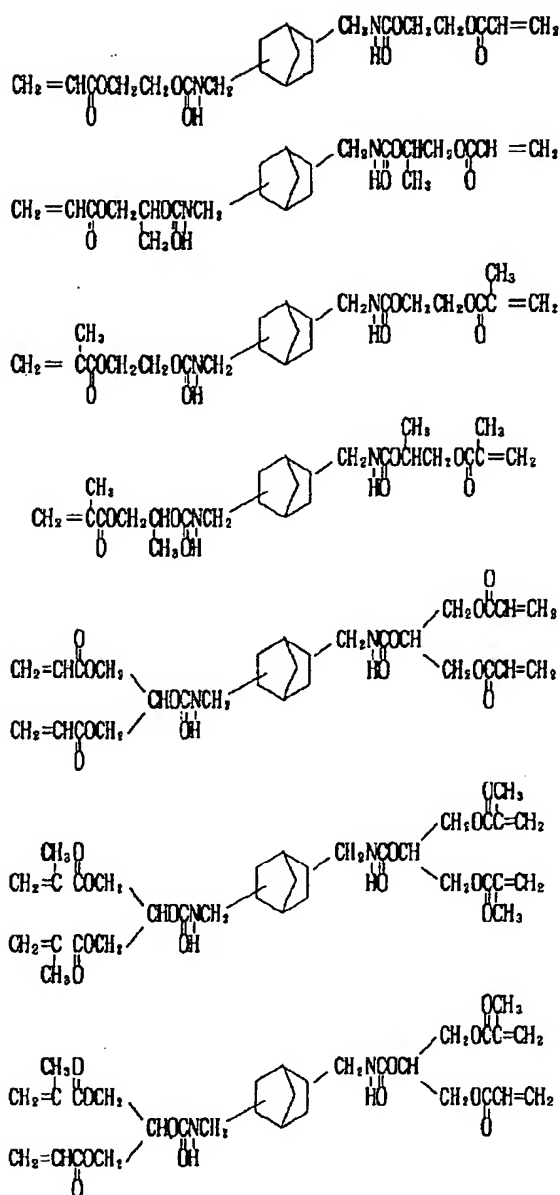
を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  および $\text{R}_4$ は、

各々独立して、水素原子またはメチル基を表す)

本発明の重合性単量体としては、具体的には、下記の構造式(化3)で示される化合物が挙げられる。

【0006】

50 【化3】



【0007】これらの化合物は、ノルボルネンジソシアネート（NBDI）と、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパン、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート等のアクリレート化合物とを、無溶媒または溶媒中で反応させて得られるものである。溶媒としては、原料類と反応性を有しない溶媒であり、例えば、ヘキサン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン等が用いられる。

【0008】反応の際のNBDIとアクリレート化合物との割合は、NBDI 1モルに対し、アクリレート化合物 1.8～2.2モル、好ましくは 1.9～2.1モルである。反応は、NBDIあるいはNBDIと溶媒の混合液にアクリレート化合物を滴下し、無触媒で、またはジブチルスズジラウレート

などのウレタン化促進触媒の存在下に反応させる。反応温度は30～90℃、好ましくは40～70℃である。ウレタン化促進触媒の使用量は、イソシアネート重量に対し、0.01～5重量%、好ましくは0.1～1重量%である。反応終了後、反応液は、カラムクロマトグラフィー等により精製することにより、本発明の重合性モノマーを得ることができる。

【0009】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこの実施例によって何等限定されるものではない。実施例中の部は重量部を表す。

### 实施例 1

ノルボルネンジイソシアネート20.6部、トルエン30部、ジブチルスズジラウレート 0.1部を混合し、反応温度を50℃に保ちながら、2-ヒドロキシエチルアクリレート

5

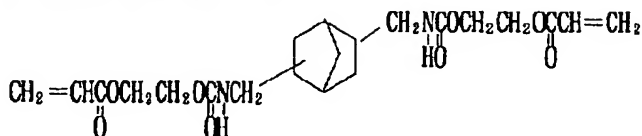
6

23.2部を30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌して反応を行った。反応終了後、反応液を濃縮した。濃縮液はクロマトグラフ法により精製し、無色透明な下記構造式(化4)で示される単量体41.4部を得た。なお、 $^1\text{H-NMR}$ \*

\*NMRは下記(化5)の通りであった。

【0010】

【化4】



元素分析値 ( $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$  として)

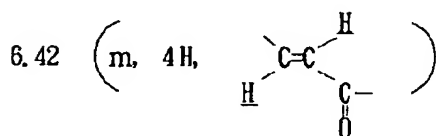
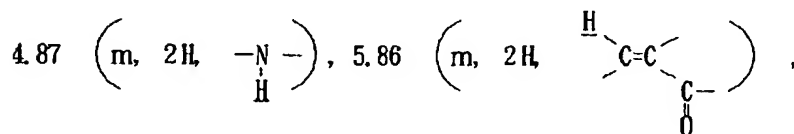
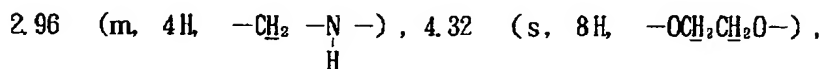
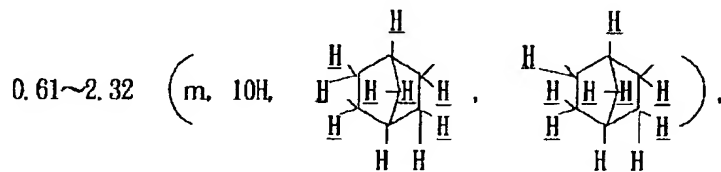
10※【化5】

	C	H	N
分析値 (%)	57.78	6.84	6.43
計算値 (%)	57.52	6.90	6.39

【0011】

※

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ :  $\text{CDCl}_3$ )



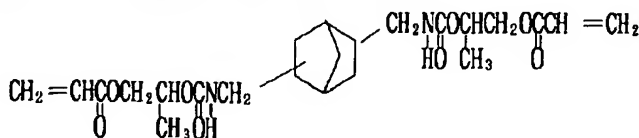
【0012】実施例2

実施例1の2-ヒドロキシエチルアクリレート23.2部を、2-ヒドロキシプロピルアクリレート26.0部に代える以外は、実施例1と同様にして、下記構造式(化6)★

★で示される単量体46.9部を得た。なお、 $^1\text{H-NMR}$ は下記(化7)の通りであった。

【0013】

【化6】



元素分析値 ( $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$  として)

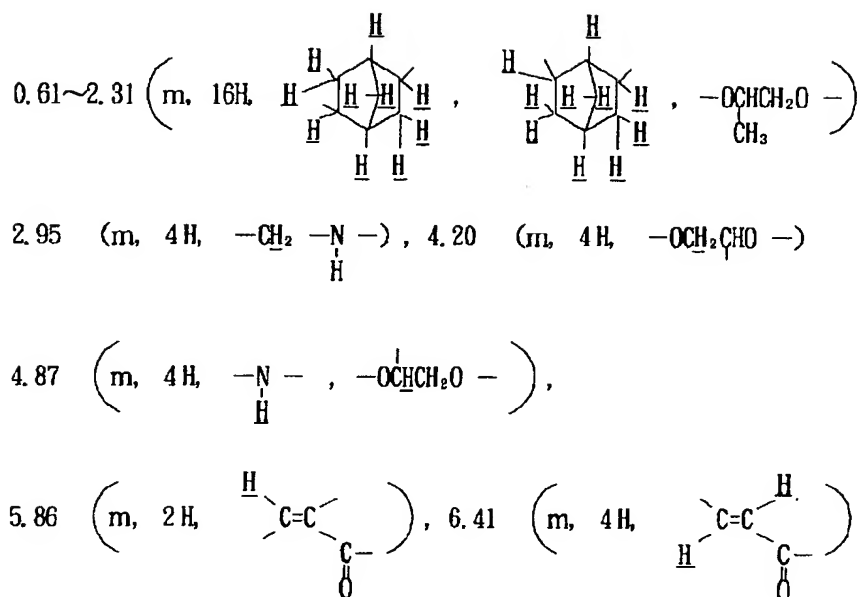
【化7】

	C	H	N
分析値 (%)	59.09	7.42	6.13
計算値 (%)	59.21	7.35	6.00

【0014】

<sup>7</sup>  
<sup>1</sup>H-NMR (δ: CDCl<sub>3</sub>)

8



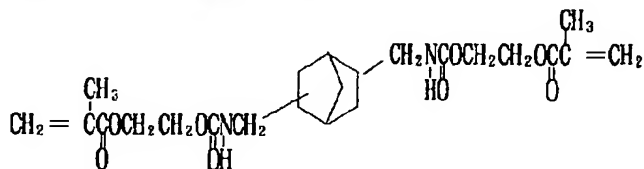
## 【0015】実施例3

実施例1の2-ヒドロキエチルアクリレート23.2部  
 を、2-ヒドロキエチルメタアクリレート26.0部に代  
 える以外は、実施例1と同様にして、下記構造式(化\*

\* 8) で示される単量体46.2部を得た。なお、<sup>1</sup>H-NM  
 Rは下記(化9)の通りであった。

【0016】

【化8】

元素分析値 (C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>として)

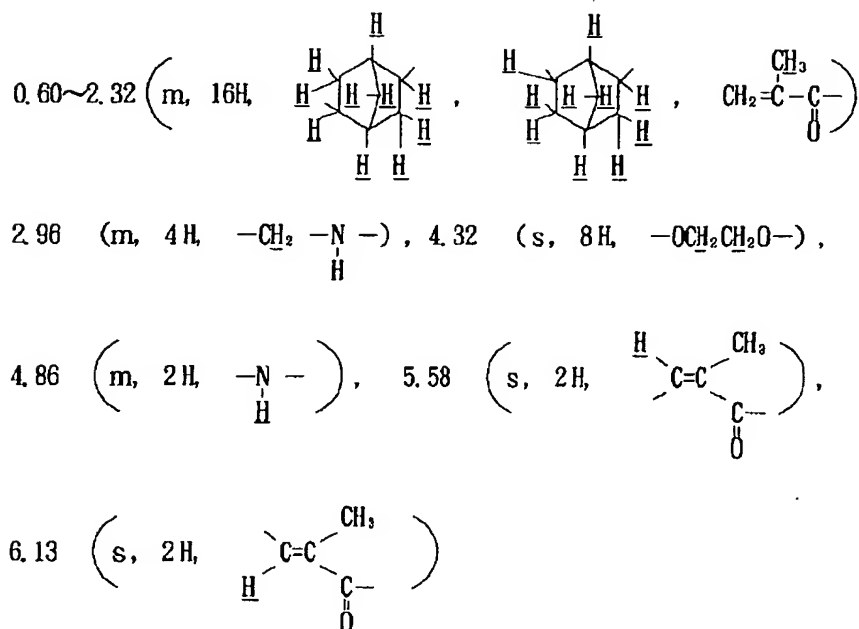
【化9】

	C	H	N
分析値 (%)	59.23	7.29	6.08
計算値 (%)	59.21	7.35	6.00

【0017】

<sup>1</sup>H-NMR (δ: CDCl<sub>3</sub>)

10



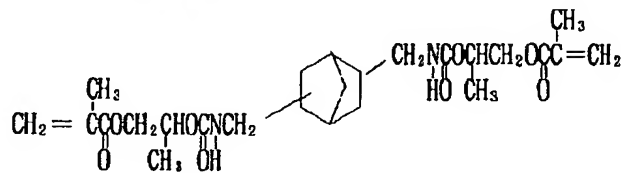
## 【0018】実施例4

実施例1の2-ヒドロキシエチルアクリレート23.2部  
を、2-ヒドロシプロピルメタクリレート28.8部に代  
える以外は、実施例1と同様にして、下記構造式(化1\*

\*0)で示される単量体49.8部を得た。なお、<sup>1</sup>H-NM  
Rは下記(化11)の通りであった。

【0019】

【化10】



元素分析値 (C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>として)

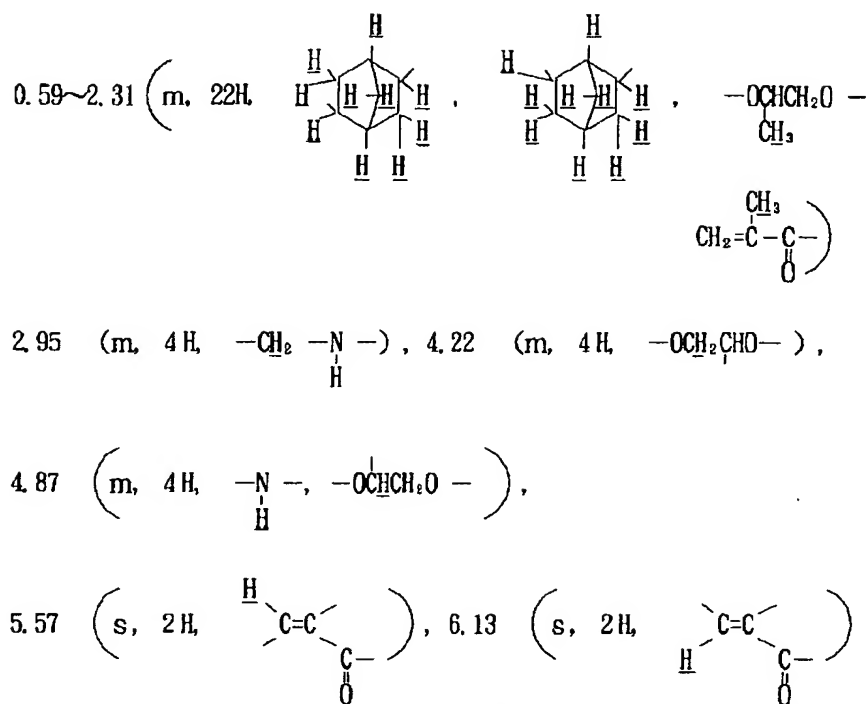
【化11】

	C	H	N
分析値 (%)	60.69	7.82	5.58
計算値 (%)	60.71	7.74	5.66

【0020】

11  
<sup>1</sup>H-NMR (δ: CDCl<sub>3</sub>)

12

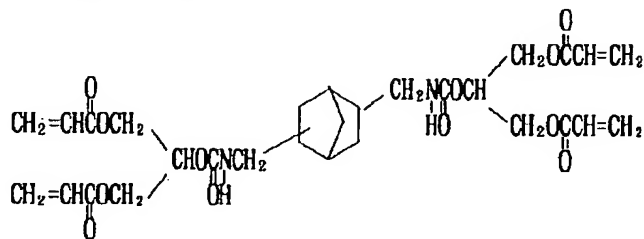


実施例1の2-ヒドロキシアクリレート23.2部  
 を、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロイルオキシプロ  
 パン40.0部に代える以外は、実施例1と同様にして、下\*

\*記構造式(化12)で示される単量体61.4部を得た。な  
 お、<sup>1</sup>H-NMRは下記(化13)の通りであった。

【0022】

【化12】

元素分析値 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として)

【化13】

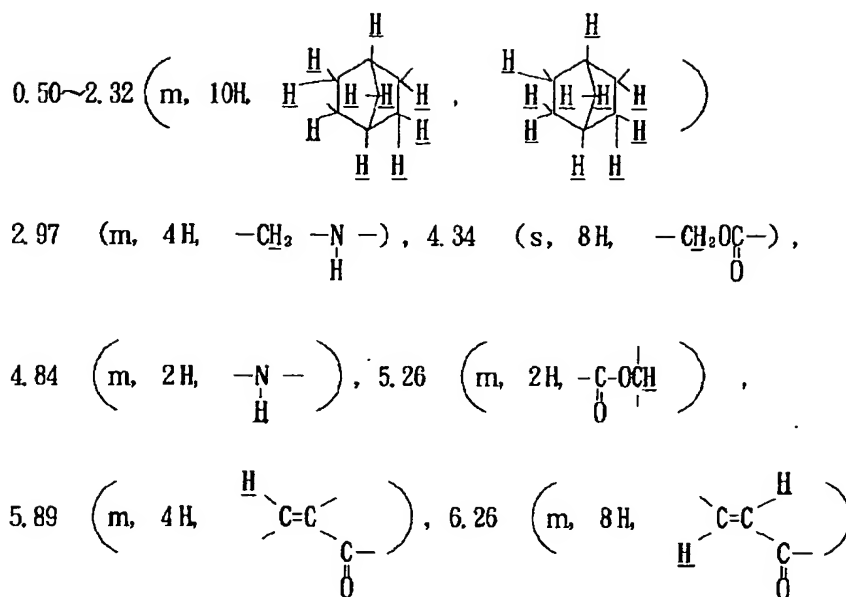
	C	H	N
分析値 (%)	57.46	6.42	4.55
計算値 (%)	57.42	6.31	4.62

【0023】

40

13  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ :  $\text{CDCl}_3$ )

14



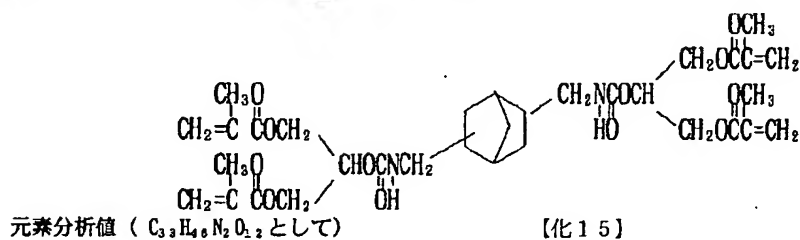
## 【0024】実施例6

実施例1の2-ヒドロキシアクリレート23.2部を、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタアクリロイルオキシプロパン45.6部に代える以外は、実施例1と同様にし、下記構造式(化14)で示される単量体66.3部を得\*

\*た。なお、 $^1\text{H-NMR}$ は下記(化15)の通りであった。

【0025】

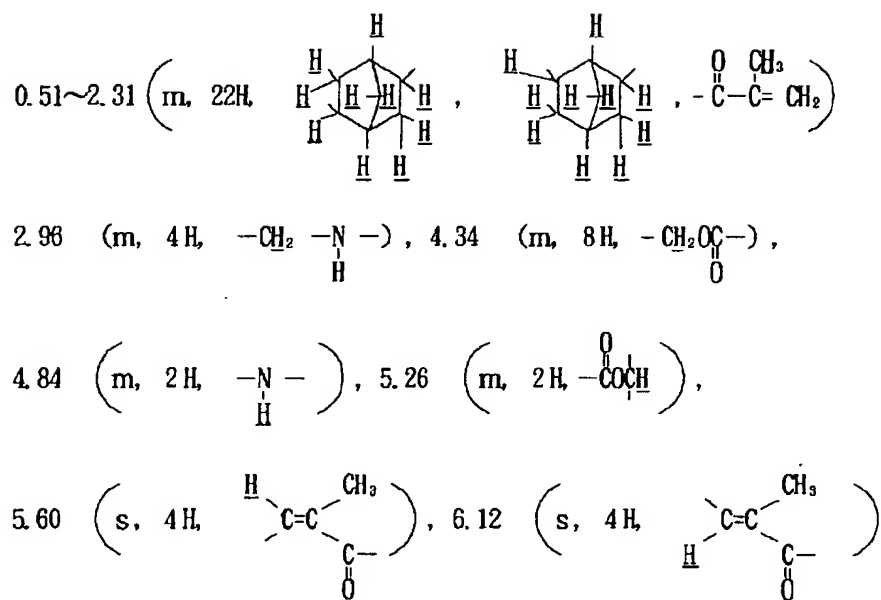
【化14】



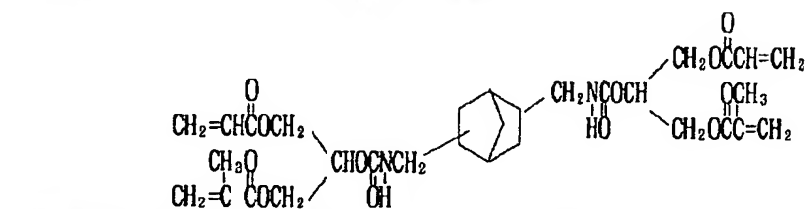
	C	H	N
分析値 (%)	59.88	7.14	4.16
計算値 (%)	59.81	7.00	4.23

【0026】

16



【化 1 6】



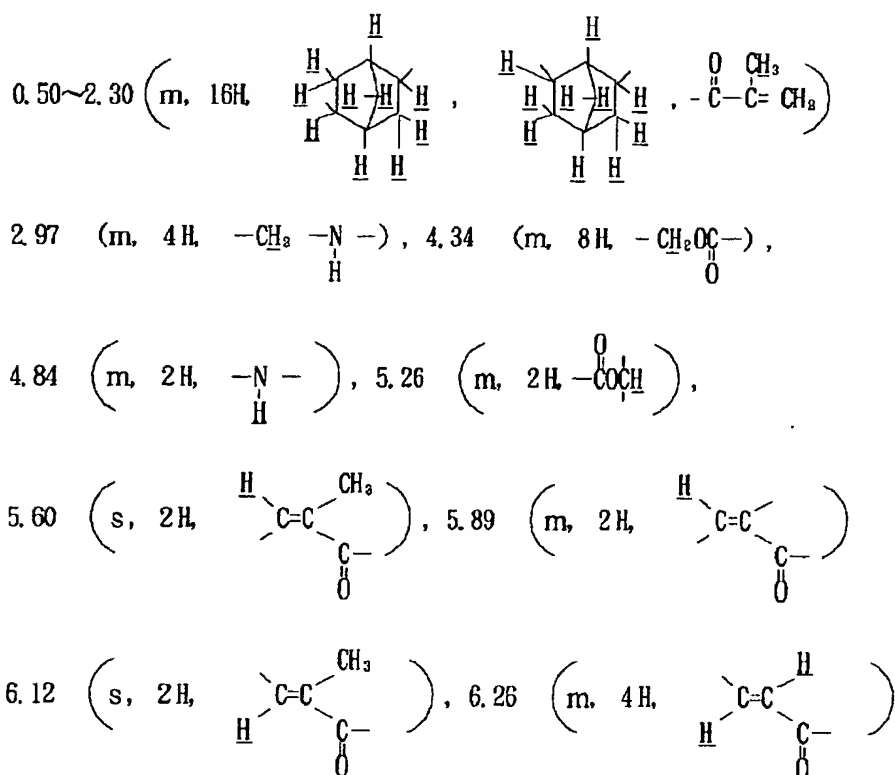
【化 1 7】

	C	H	N
分析值 (%)	58.71	6.51	4.36
計算值 (%)	58.67	6.67	4.41

—377—

<sup>17</sup>  
<sup>1</sup>H-NMR (δ: CDCl<sub>3</sub>)

<sup>18</sup>



#### 【0030】参考例1

実施例1の単量体50部に1, 6-ヘキサジオールジアクリレート10部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.1部を溶解混合し、濾過、脱泡後、2枚の板ガラスと塩化ビニールのガスケットで構成されたモールドに注入し、40℃から100℃まで、24時間かけて昇温して重合を行った。その後、冷却し、モールドから離型して、表面が平滑で、透明な3mm厚の樹脂板を得た。この樹脂板の光線透過率は89%であり、鉛筆硬度(JIS-K-5400法による)は2Hであり、耐薬品性(イソプロパノールおよびトルエンに、室温で

24時間浸漬後、HBの鉛筆で引っかき傷の出来ないものを良好とする)が良好で、金切ノコギリによる切断が可能であった。さらに、この板をサンシャインウェザロメーター(JIS-B-7753による)にて100時間暴露後、色相の変化を目視にて観察したが、変化は認められなかった。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明の新規重合性モノマーを用いた樹脂は、柔軟性、強靱性に優れ、かつ耐黄変性を有していることから、光学用樹脂等の透明樹脂、透明な塗料、接着剤、インク等の原料に適している。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**